

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-041291

(43)Date of publication of application : 13.02.1996

(51)Int.Cl.

C08L 63/00
C08G 59/62
C08K 3/04
C08K 3/22
C09C 1/48
H01L 23/29
H01L 23/31

(21)Application number : 06-175640

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 27.07.1994

(72)Inventor : FUJITA HIROSHI

(54) RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a composition having shortening effect on process and reducing effect on the cost because of possession of excellent YAG laser marking properties which have not been acquired hitherto.

CONSTITUTION: This epoxy resin composition comprises an epoxy resin, a phenolic resin of a phenolic resin, an inorganic filler, a curing promoter, 0.1-1.0wt.% of carbon black having 10-100nm average particle diameter, $\leq 1,000$ nm maximum particle diameter and ≥ 25 m²/g specific surface area by Brunauer-Fmmett-Teller method and 0.2-5wt.% of antimony trioxide having 0.1-20 μ m average particle diameter and $\leq 100\mu$ m maximum particle diameter as essential components.

no
particle
size

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

6
crys silica
silane
Sb₂O₃
0.1-20 μ m

DERWENT-ACC-NO: 1996-157228

DERWENT-WEEK: 200149

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Epoxy! resin compsn. for sealing semiconductors - comprises epoxy! resin, phenolic resin curing agent, inorganic filler, curing accelerator, carbon@ black, and antimony bi:oxide

PATENT-ASSIGNEE: SUMITOMO BAKELITE CO LTD[SUMB]

PRIORITY-DATA: 1994JP-0175640 (July 27, 1994)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
JP 08041291 A	February 13, 1996	N/A	007	C08L 063/00
JP 3201503 B2	August 20, 2001	N/A	007	C08L 063/00

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 08041291A	N/A	1994JP0175640	July 27, 1994
JP 3201503B2	N/A	1994JP0175640	July 27, 1994
JP 3201503B2	Previous Publ.	JP 8041291	N/A

INT-CL (IPC): B41M005/26, C08G059/62, C08K003/04, C08K003/22, C08L063/00, C09C001/48, H01L023/29, H01L023/31

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 08041291A

BASIC-ABSTRACT:

Epoxy resin compsn. comprises: (A) an epoxy resin, (B) a phenolic resin curing agent, (C) an inorganic filler; (D) a curing accelerator; (E) 0.1-1.0 wt.% carbon black with a mean particle dia. of 10100 nm, a max. particle dia. of up to 1000 nm and a specific surface area by Brunner-Emmett-Teller method of at least 25 m²/g; and (F) 0.2-5 wt.% antimony trioxide with a mean particle dia. of 0.1-20 μm and a max. particle dia. of up to 100 μm per total compsn. as essential components.

0.1-1.0%

56203

0.1-20 μm

USE - Used for sealing semiconductors.

ADVANTAGE - The resin compsns. have good YAG laser marking properties.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: POLYEPOXIDE RESIN COMPOSITION SEAL SEMICONDUCTOR COMPRISE
POLYEPOXIDE RESIN PHENOLIC RESIN CURE AGENT INORGANIC FILL CURE
ACCELERATE CARBON@ BLACK ANTIMONY BI OXIDE

DERWENT-CLASS: A21 L03 P75 U11

CPI-CODES: A05-A01E2; A05-C01B; A08-D01; A08-F02; A08-R01; A08-R03; A11-C02;
A11-C04A; A12-E04; A12-E07C; L04-C20A;

EPI-CODES: U11-A07;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1527U; 1669U ; 1694U

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; R00620 G1116 G1105 G1092 D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D76 D87
F31 F30 ; P0464*R D01 D22 D42 F47 ; P0497 P0464 P0226 P0282 M2175

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the semi-conductor closure resin constituent excellent in YAG laser marking nature.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although it acted as the mark king of the semiconductor device by which the plastics closure was carried out in special thermosetting or UV hardening type ink conventionally, marking and its hardening take time amount, and since the handling of ink is not still easier, either, the electronic-parts manufacturer who adopts a laser mark is increasing recently. Since printing to the epoxy resin mold-goods front face by the short-time exposure of the laser light of YAG or CO₂ is the approach of it being excellent in workability and moreover finishing for a short time rather than marking in ink, it is an approach with many merits for an electronic-parts manufacturer. However, when laser marking is carried out to the closure mold-goods front face of the semiconductor device closed using the conventional closure resin constituent, since printing is moreover yellow, the read of printing is difficult [the contrast of the part which carried out marking, and the part which has not carried out marking is indistinct, and]. although Kamiichi of the resin constituent for the semi-conductor closures with which an effective coloring agent is already developed and clear printing is obtained is carried out about the CO₂ laser mark, about the YAG laser mark, versatility is studied for carbon black effective for YAG laser mark nature. For example, according to JP,2-127449,A, "the carbon black whose carbon content is 99.5 % of the weight or more and whose hydrogen content is 0.3 or less % of the weight" is made effective for this purpose. However, the marking contrast after carbon black vaporizes is not yet enough, and the resin constituent for the semi-conductor closures which clear printing is not obtained but has the outstanding laser mark nature is demanded.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As a result of this invention person's performing mechanism examination of laser marking nature, going back even to each raw material of a closure resin constituent further and inquiring wholeheartedly, the mean particle diameter of carbon black is 1000nm in 10-100nm and the maximum particle diameter. And the specific surface area by the Brunauer-Emmett-Teller method (henceforth a BET adsorption method) is more than 25m²/g. Furthermore, by making that whose maximum particle diameter 3 oxidation Amon's mean particle diameter is 0.1-20 micrometers, and is 100 micrometers or less contain in a proper amount resin constituent, it finds out that remarkable effectiveness is in improvement in YAG laser mark nature, and results in this invention.

[0004]

[Means for Solving the Problem] The (A) epoxy resin, (B) phenol resin curing agent, (C) inorganic filler, the (D) hardening accelerator, and (E) mean particle diameter are [10-100nm and the maximum particle diameter of this invention] 1000nm or less. And carbon black and (F) mean particle diameter of 0.1-20 micrometers whose specific surface area by the Brunauer-Emmett-Teller method is more than 25m²/g, An antimony trioxide with a maximum particle diameter of 100 micrometers or less is used as

an indispensable component. This carbon black in [all] a constituent 0.1 - 1.0 % of the weight, It is the epoxy resin constituent which contains this antimony trioxide 0.2 to 5% of the weight, and this hardened material can obtain the outstanding YAG laser mark nature.

[0005] A class product is explained below. Although molecular weight and especially the molecular structure are not limited if the epoxy resin used for this invention has two or more epoxy groups in a molecule, polyglycidyl ether of o-cresol-form aldehyde novolac, a phenol novolak mold epoxy resin, a bisphenol mold epoxy resin, a naphthalene mold epoxy resin, a TORIFE Norian methane mold epoxy resin, a triazine nucleus content epoxy resin, biphenyl mold 2 organic-functions epoxy compounds, and these modified resin are raised, for example. For the damp-proof improvement in a resin constituent, it is desirable for there to be little impurity ion, such as Cl ion as an impurity and Na ion, as much as possible, and 150 - 300 g/eq is desirable as weight per epoxy equivalent from the point of hardenability. Although molecular weight and especially the molecular structure are not limited if a phenol resin curing agent has a phenolic hydroxyl group in a molecule, phenol novolak resin, PARAKI silylene denaturation phenol resin, TORIFE Norian methane resin, and those modified resin are mentioned, for example. The point of hardenability to a hydroxyl equivalent has desirable 80 - 250 g/eq.

[0006] As an inorganic filler, fused silica powder, crystal silica powder, an alumina, etc. can be used. Moreover, in order to obtain good laser mark nature, it is desirable to increase the loadings of the inorganic filler in a resin constituent, but in order to be anxious about the poor moldability by fluid fall about these loadings, it doubles with demand characteristics, and it chooses and adjusts suitably and is used. A hardening accelerator can use what is generally used for closure resin that what is necessary is just what promotes the reaction of an epoxy group and a hydroxyl group. For example, there are 1, 8-diazabicycloundecen, triphenyl phosphine, benzyl monomethylamine, 2-methylimidazole, etc., and it may be independent, or you may mix and use.

[0007] The carbon black and the antimony trioxide which are used for this invention are a key on the laser mark disposition of resin mold goods, and are the point on an important technique. First, the mechanism of an YAG laser mark is explained briefly. The wavelength of YAG (yttrium, aluminum, gallium) laser is 1.06 micrometers, and if the exposure of YGA laser is received, laser energy will change into heat the organic compound which has an absorption-of-light band with a wavelength of 1.06 micrometers, and it will be in the condition that the front face burned and flew, through the process of exoergic -> combustion -> evaporation. Although carbon black has a 1.06-micrometer absorption band, an epoxy resin / curing agent / silica filler / resin constituent from which there is no absorption band, only carbon black burned / evaporated by the exposure of an YAG laser, and carbon black escaped behind in addition to this is exposed, and since the color of the exposed field is whitish, white printing is obtained. That is, the carbon black which absorbs the energy of an YAG laser, and burns / evaporates promptly needs to be developed. Carbon black with the first special point on the technique in this invention is mentioned. The carbon black used for this invention requires that the mean particle diameter should be 10-100nm, and the specific surface area by the BET adsorption method should be more than 25m²/g. The measuring method of the mean particle diameter of carbon black says the thing of the average value which computed the image by electron microscope observation by analysis equipment or viewing.

[0008] The contrast of the part which carried out marking to mean particle diameter being less than 10nm, and the part which does not carry out marking is inadequate, and only indistinct marking is obtained. Especially the printing itself was blackish, carbon black fully burned/evaporated also by the exposure of an YAG laser, and the thing [****] was checked. When mean particle diameter exceeded 100nm, it was checked that the contrast itself lacks a part of alphabetic character in which the good thing was printed, and an alphabetic character cannot print correctly. Furthermore, if the maximum particle diameter exceeds 1000nm, an appearance will wear off-white. Moreover, the hardened material of a constituent worsens [the distributed condition of the carbon black in a constituent] at the shape of spots for the specific surface area by the BET adsorption method to be under 25m²/g, or off-white is worn and the fault of a practical use exterior occurs. Below 2000m²/g of specific surface area is desirable practically. If 2000m²/g is exceeded, particle diameter will become fine too much and fault will arise in

the same reason as what has fine mean particle diameter. Furthermore, the carbon black used for this invention needs to contain 0.1 to 1.0% of the weight in [all] a constituent. In the case of the carbon black of the conventional small particle diameter, sufficiently black mold goods were obtained at about 0.15 - 0.3 % of the weight, but it is necessary to blend a little more mostly in the carbon black used for this invention. When the particle diameter of carbon black becomes large, it is because tinting strength declines and serves as black with the place appropriate for [black] gray whose color of mold goods is originally black. If the loadings of the carbon black of this invention are less than 0.1 % of the weight, the contrast of a laser mark itself will fall. And if it exceeds 1 % of the weight, also by the exposure of laser light, carbon black will not be removed enough, but printing will become black, and the effectiveness of this invention will fall.

[0009] The carbon black to be used is not limited especially if it has the above-mentioned property, but in order for homogeneity to distribute in a resin constituent, it is desirable that they are fine particles. Moreover, if it is the thing of a configuration which gets loose easily even if these particles are corned, there will be especially no problem. Furthermore, the point on the second [of this invention] technique is the mean particle diameter and loadings of an antimony trioxide. The measuring method of mean particle diameter is based on a laser diffraction mold particle-size-distribution measurement machine. Although the antimony trioxide was used for the epoxy resin constituent as a bromine compound or its fire-resistant assistant from before in many cases for fire-resistant grant, especially the mean particle diameter of an antimony trioxide and its loadings found out that that whose loadings in [all] a constituent are 0.2 - 5 % of the weight in the mean particle diameter of 10-100 micrometers of an antimony trioxide was suitable to YAG laser seal nature paying attention to having had big effect. Soot adheres on the alphabetic character which the soot generated at the time of a laser mark as the mean particle diameter of an antimony trioxide is less than 0.1 micrometers occurred so much, and sealed, contrast worsens or a great man day starts removal of soot. Moreover, if mean particle diameter exceeds 20 micrometers, the work as a fire-resistant assistant whose distribution in a constituent is the bad original purpose will worsen, and will cause trouble to fire retardancy. Furthermore, if the maximum particle diameter exceeds 100 micrometers, trouble will be caused to fire retardancy by the same reason as the above. About loadings, if trouble is caused to fire retardancy as it is less than 0.2 % of the weight, and it exceeds 5 % of the weight, it will lead to generating of contrast or soot.

[0010] Although this invention uses an epoxy resin, a phenol resin curing agent, an inorganic filler, a hardening accelerator and carbon black, and an antimony trioxide as an indispensable component, even if it blends suitably various additives, such as low stress additives, such as release agents, such as flame retarders, such as a silane coupling agent, hexabromobenzene, and a bromination epoxy resin, a natural wax, and a synthetic wax, and silicone oil, and rubber, if needed in addition to this, it does not interfere. Moreover, in order to manufacture the resin constituent for the closures of this invention as a molding material, after fully mixing the additive of an epoxy resin, a phenol resin curing agent, an inorganic filler, a hardening accelerator, carbon black, an antioxidant, and others to homogeneity by a mixer etc., melting kneading is further carried out by the hot calender roll or the kneader, and it can grind after cooling and can consider as a closure ingredient.

[0011] An example explains this invention concretely below.

Example 1 The following constituent Polyglycidyl ether of o-cresol-form aldehyde novolac (65 degrees C of softening temperatures, weight per epoxy equivalent 200) 15 weight sections Bromination epoxy resin (49% of bromine contents, 70 degrees C of softening temperatures) Two weight sections Phenol novolac resin (100 degrees C of softening temperatures, hydroxyl equivalent 100) Eight weight sections Fused silica powder 69 weight sections 1, 8-diazabicycloundecen The 0.3 weight section Carnuba wax The 0.4 weight section Silicone oil The 2.0 weight sections Carbon black A (mean-particle-diameter [of 20nm], maximum particle diameter [of 50nm], and specific-surface-area 100m²/g) The 0.3 weight section Antimony-trioxide a (mean particle diameter of 2 micrometers, the maximum particle diameter of 15 micrometers) Ordinary temperature mixing of the 3 weight sections was carried out by the mixer, and it kneaded with a 2 shaft roll at 70-100 degrees C, ground after cooling, and considered as the molding material. The obtained molding material was tablet-ized and it fabricated with the low voltage

transfer-molding machine on the conditions for 175-degree-C and 70kg [mm] 2,120 seconds, and further, as a postmold cure, at 175 degrees C, processing of 8 hours was performed and mold goods were obtained. About the obtained mold goods, the YAG laser mark trial and the solder humidity test were performed on condition that the following.

[0012]

YAG laser mark conditions: Laser marker: The NEC make, pulse type Wavelength : 1.06 micrometers Laser power : 2.0kv Pulse width : 120microsec YAG laser mark nature appraisal method: The contrast and whiteness of printing were checked by viewing. Based on UL-94, sample thickness was set to 3.2mm and fire-resistant evaluation carried it out. Moreover, the appearance was checked by viewing. An evaluation result is shown in Table 1.

It blended according to the formula of two to example 4 table 1, the molding material was obtained like the example 1, and it evaluated similarly. An evaluation result is shown in Table 1.

It blended according to the formula of one to example of comparison 6 table 2, the molding material was obtained like the example 1, and it evaluated similarly. An evaluation result is shown in Table 2. The property of the carbon black used for the example and the example of a comparison and an antimony trioxide is shown in Table 3.

[0013]

[Table 1]

表1

	ax 1									
	実施例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂					15					
臭素化エポキシ樹脂					2					
フェノールノボラック樹脂					8					
溶融シリカ粉末	69	69	69	69	69	69.2	70.5	73.7	69.5	
トリフェニルホスフィン					0.3					
カルナバワックス					0.4					
シリコーンオイル	2	2	2	2	2	2				
カーボンブラック	0.3			0.3	0.3	0.1	0.8	0.3	0.3	
		0.3								
			0.3							
三酸化アンチモン	3	3	3			3	3	0.3	4.5	
				3						
					3					
YAGレーザーマーキング性						3				
コントラスト	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
文字欠け	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
スス発生	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
難燃性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
総合評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

[0014]

[Table 2]

表 2

	比較例											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9			
オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂					15							
臭素化エポキシ樹脂					2							
フェノールノボラック樹脂					8							
溶融シリカ粉末	71.9	66	69	69	69.25	67.3	69	69	69			
トリフェニルホスフィン					0.3							
カルナバワックス					0.4							
シリコンオイル	2	2	2	2	2	2	2	2	2			
カーボンブラック	0.3	0.3	0.3	0.3	0.05	2						
A												
D							0.3					
E												
F								0.3				
三酸化アンチモン	0.1	6			3	3	3	3	3			0.3
a												
d			3									
e			3									
YAGレーザーマーク性	○	×	×	○	×	×	×	○	○			○
コントラスト	○	○	○	○	×	○	○	×	○			○
文字欠け	○	×	×	○	○	×	○	○	○			○
スズ発生	×	○	○	×	○	○	○	○	○			○
難燃性	○	○	○	○	○	○	○	○	○			○
外観	×	×	×	×	×	×	×	×	×			×
総合評価	×	×	×	×	×	×	×	×	×			×

[0015]

[Table 3]

表 3

カーボンブラックの特性				三酸化アンチモンの特性		
	平均粒子径(nm)	比表面積(m ² /g)	最大粒子径(nm)		平均粒子径(μm)	最大粒子径(μm)
A	20	100	40	a	2	15
B	40	30	80	b	0.5	5
C	13	300	35	c	18	70
D	5	2500	20	d	0.05	2
E	200	40	2000	e	24	150
F	20	20	50			

[0016]

[The invention effectiveness] Since it has the good YAG laser mark nature which did not have **** conventionally when this invention is followed, effectiveness is in process compaction and financial retrenchment.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] 10-100nm and the maximum particle diameter (A) By 1000nm or less [an epoxy resin, (B) phenol resin curing agent, (C) inorganic filler, the (D) hardening accelerator, and (E) mean particle diameter] And carbon black and (F) mean particle diameter of 0.1-20 micrometers whose specific surface area by the Brunauer-Emmett-Teller method is more than 25m²/g, The epoxy resin constituent which uses an antimony trioxide with a maximum particle diameter of 100 micrometers or less as an indispensable component, and is characterized by containing this antimony trioxide for this carbon black 0.2 to 5% of the weight 0.1 to 1.0% of the weight in [all] a constituent.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-41291

(43) 公開日 平成8年(1996)2月13日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 63/00	NKV			
C 0 8 G 59/62	NJS			
C 0 8 K 3/04	NKU			
3/22				
	6921-4E	H 0 1 L 23/ 30	R	
	審査請求	未請求	請求項の数1	OL (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-175640

(22) 出願日 平成6年(1994)7月27日

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 藤田 浩史

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住
友ベークライト株式会社内

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 エポキシ樹脂、フェノール樹脂硬化剤、無機充填材、硬化促進剤、平均粒子径が10～100nm、最大粒子径が1000nm以下で、かつBrunauer-Emmett-Teller法による比表面積が25m²/g以上であるカーボンブラック及び平均粒子径0.1～20μm、最大粒子径100μm以下の三酸化アンチモンを必須成分とし、全組成物中に該カーボンブラックを0.1～1.0重量%、該三酸化アンチモンを0.2～5重量%含有するエポキシ樹脂組成物。

【効果】 従来得られなかった良好なYAGレーザマーキング性を有するため、工程短縮、経費節減に効果がある。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) エポキシ樹脂、(B) フェノール樹脂硬化剤、(C) 無機充填材、(D) 硬化促進剤、(E) 平均粒子径が10～100nm、最大粒子径が1000nm以下で、かつBrunauer-Emmett-Teller法による比表面積が25m²/g以上であるカーボンブラック及び(F) 平均粒子径0.1～20μm、最大粒子径100μm以下の三酸化アンチモンを必須成分とし、全組成物中に該カーボンブラックを0.1～1.0重量%、該三酸化アンチモンを0.2～5重量%含有することを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、YAGレーザーマーキング性に優れた半導体封止樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、プラスチック封止された半導体デバイスは、熱硬化性もしくはUV硬化タイプの特異なインクでマーキングされていたが、マーキングやその硬化に時間がかかり、更にインクの取扱いも容易でないため、最近ではレーザーマークを採用する電子部品メーカーが増加している。YAG又はCO₂のレーザー光の短時間照射によるエポキシ樹脂成形品表面への印字は、インクによるマーキングよりも作業性に優れ、しかも短時間で終わる方法であるために、電子部品メーカーにとってはメリットが多い方法である。しかし、従来の封止樹脂組成物を用いて封止した半導体デバイスの封止成形品表面にレーザーマーキングした場合、マーキングした部分とマーキングしていない部分とのコントラストが不鮮明であり、しかも印字が黄色であるために、印字の読取りが困難である。CO₂レーザーマークに関しては、既に効果的な着色剤が開発され、鮮明な印字が得られる半導体封止用樹脂組成物が上市されているが、YAGレーザーマークに関しては、YAGレーザーマーク性に効果的なカーボンブラックが種々が研究されている。例えば、特開平2-127449号公報によると、「カーボン含有量が99.5重量%以上、水素含有量が0.3重量%以下であるカーボンブラック」が同目的に効果的であるとされている。しかし、カーボンブラックが弾散した後のマーキングコントラストが未だ充分でなく、鮮明な印字は得られておらず、優れたレーザーマーク性を有する半導体封止用樹脂組成物が要求されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者は、レーザーマーキング性のメカニズム検討を行い、更に封止樹脂組成物の個々の原料にまで遡り鋭意検討を行った結果、カーボンブラックの平均粒子径が10～100nm、最大粒子径1000nmで、かつBrunauer-Emmett-Teller法

(以下BET法という)による比表面積が25m²/g以上であり、更に三酸化アンチモンの平均粒子径が0.1～20μm、最大粒子径が100μm以下であるものを適正量樹脂組成物中に含有させることによって、YAGレーザーマーク性の向上に著しい効果があることを見だし本発明に至ったものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、(A) エポキシ樹脂、(B) フェノール樹脂硬化剤、(C) 無機充填材、(D) 硬化促進剤、(E) 平均粒子径が10～100nm、最大粒子径が1000nm以下で、かつBrunauer-Emmett-Teller法による比表面積が25m²/g以上であるカーボンブラック及び(F) 平均粒子径0.1～20μm、最大粒子径100μm以下の三酸化アンチモンを必須成分とし、全組成物中に該カーボンブラックを0.1～1.0重量%、該三酸化アンチモンを0.2～5重量%含有するエポキシ樹脂組成物であり、この硬化物は優れたYAGレーザーマーク性を得ることができる。

【0005】 以下に各組成物について説明する。本発明に用いるエポキシ樹脂は、分子中に2個以上のエポキシ基を有するものならば、分子量、分子構造は特に限定するものではないが、例えばオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、トリアジン核含有エポキシ樹脂、ビフェニル型二官能エポキシ化合物及びこれらの変性樹脂があげられる。樹脂組成物の耐湿性向上のためには、不純物としてのClイオン、Naイオン等の不純物イオンが極力少ないことが望ましく、又、硬化性の点からエポキシ当量としては150～300g/eqが望ましい。フェノール樹脂硬化剤は、分子中にフェノール性水酸基を有するものならば、分子量、分子構造は特に限定するものではないが、例えばフェノールノボラック樹脂、パラキシリレン変性フェノール樹脂、トリフェノールメタン樹脂及びそれらの変性樹脂が挙げられる。硬化性の点から、水酸基当量は80～250g/eqが望ましい。

【0006】 無機充填材として、熔融シリカ粉末、結晶シリカ粉末、アルミナ等を使用することができる。又良好なレーザーマーク性を得るため、樹脂組成物中の無機充填材の配合量を増やすことが望ましいが、この配合量については流動性低下による成形不良が懸念されるために要求特性に合わせ適宜選択、調整して用いられる。硬化促進剤は、エポキシ基と水酸基の反応を促進するものであれば良く、一般に封止樹脂に使用されているものを利用することができる。例えば、1,8-ジアザビシクロウンデセン、トリフェニルホスフィン、ベンジルメチルアミン、2-メチルイミダゾール等があり、単独で

も混合して用いてもよい。

【0007】本発明に用いるカーボンブラック及び三酸化アンチモンは、樹脂成形品のレーザーマーク性向上の鍵であり、重要な技術上のポイントである。先ず、YAGレーザーマークのメカニズムを簡単に説明する。YAG（イットリウム、アルミニウム、ガリウム）レーザーの波長は、 $1.06\mu\text{m}$ であり、 $1.06\mu\text{m}$ の波長の光の吸収帯を有する有機化合物は、YAGレーザーの照射を受けるとレーザーエネルギーが熱に変換し、発熱→燃焼→蒸発のプロセスを経て表面が焼け飛んだ状態となる。カーボンブラックは $1.06\mu\text{m}$ の吸収帯を有するが、エポキシ樹脂/硬化剤/シリカフィラー/その他に吸収帯はなく、YAGレーザーの照射によりカーボンブラックのみが燃焼/蒸発し、後にはカーボンブラックの抜けた樹脂組成物が露出し、露出した面の色が白っぽいため、白い印字が得られる。即ちYAGレーザーのエネルギーを吸収し、速やかに燃焼/蒸発するカーボンブラックの開発が必要である。本発明における技術上の第一のポイントは、特殊なカーボンブラックが挙げられる。本発明に用いられるカーボンブラックは、その平均粒子径が $10\sim 100\text{nm}$ であり、かつBET法による比表面積が $25\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることが必要である。カーボンブラックの平均粒子径の測定方法は、電子顕微鏡観察による画像を解析装置又は目視により算出した平均的な値のことを言う。

【0008】平均粒子径が 10nm 未満であるとマーキングした部分とマーキングしない部分とのコントラストが不十分で、不鮮明なマーキングしか得られない。特に印字そのものが黒っぽく、カーボンブラックがYAGレーザーの照射によっても十分に燃焼/蒸発していないことが確認された。平均粒子径が 100nm を超えると、コントラスト自体は良好なものの印字された文字が一部欠けてしまい文字が正確に印字できないことが確認された。更に最大粒子径が 1000nm を超えると外観が灰白色を帯びる。又、BET法による比表面積が $25\text{m}^2/\text{g}$ 未満であると組成物中のカーボンブラックの分散状態が悪く組成物の硬化物が、斑状になったり、灰白色を帯び実用外観上の不具合が発生する。実用上比表面積は $2000\text{m}^2/\text{g}$ 以下が望ましい。 $2000\text{m}^2/\text{g}$ を超えると粒子径が細くなり過ぎ平均粒子径が細かいものと同様の理由で不具合が生じる。更に、本発明に用いるカーボンブラックは、全組成物中に $0.1\sim 1.0$ 重量%含むことを必要とする。従来の小粒子径のカーボンブラックの場合、 $0.15\sim 0.3$ 重量%程度で充分黒い成形品が得られたが、本発明に用いるカーボンブラックでは、やや多めに配合する必要がある。カーボンブラックの粒子径が大きくなることにより、着色力は低下し、成形品の色が本来黒であるところが、灰色っぽい黒とな*

下記組成物

オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（軟化点 65°C 、エポキシ当量2

* るからである。本発明のカーボンブラックの配合量が、 0.1 重量%未満だと、レーザーマークのコントラスト自体が低下する。そして 1 重量%を超えると、レーザー光の照射によってもカーボンブラックが充分除去されず、印字が黒くなり、本発明の効果が低下する。

【0009】用いるカーボンブラックは、上記の特性を有するものなら特に限定されるものではないが、樹脂組成物中に均一に分散されるためには粉体であることが望ましい。又、これら粒子は造粒されたものであっても容易にほぐれる形状のものであれば特に問題はない。更に本発明の第二の技術上のポイントは、三酸化アンチモンの平均粒子径及び配合量である。平均粒子径の測定方法は、レーザ回折型粒度分布測定機による。従来よりエポキシ樹脂組成物には、難燃性の付与のため臭素化合物やその難燃助剤として三酸化アンチモンが使用されるケースが多かったが、特に三酸化アンチモンの平均粒子径及びその配合量がYAGレーザー捺印性に大きな影響を与えていることに注目して、三酸化アンチモンの平均粒子径 $10\sim 100\mu\text{m}$ で、全組成物中の配合量が $0.2\sim 5$ 重量%であるものが好適であることを見いだした。三酸化アンチモンの平均粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 未満であると、レーザーマーク時に発生するススが多量に発生し、捺印した文字上にススが付着し、コントラストが悪くなったり、ススの除去に多大な工数がかかる。又、平均粒子径が $20\mu\text{m}$ を超えると組成物中の分散が悪く本来の目的である難燃助剤としての働きが悪くなり、難燃性に支障をきたす。更に最大粒子径が $100\mu\text{m}$ を超えると、前記と同様の理由で難燃性に支障をきたす。配合量については、 0.2 重量%未満であると難燃性に支障をきたし、 5 重量%を超えるとコントラストやススの発生につながる。

【0010】本発明は、エポキシ樹脂、フェノール樹脂硬化剤、無機充填材、硬化促進剤及びカーボンブラックと三酸化アンチモンを必須成分とするが、これ以外に必要に応じてシランカップリング剤、ヘキサプロモベンゼン、臭素化エポキシ樹脂等の難燃剤、天然ワックス、合成ワックス等の離型剤及びシリコンオイル、ゴム等の低応力添加剤等の種々の添加剤を適宜配合しても差し支えない。また、本発明の封止用樹脂組成物を成形材料として製造するには、エポキシ樹脂、フェノール樹脂硬化剤、無機充填材、硬化促進剤、カーボンブラック、酸化防止剤その他の添加物をミキサー等によって十分に均一に混合した後、更に熱ロール又はニーダー等で熔融混練し、冷却後粉碎して封止材料とすることができる。

【0011】以下本発明を実施例にて具体的に説明する。

実施例1

5	6
00)	15重量部
臭素化エポキシ樹脂（臭素含有量49%、軟化点70℃）	2重量部
フェノールノボラック樹脂（軟化点100℃、水酸基当量100）	8重量部
熔融シリカ粉末	69重量部
1, 8-ジアザビシクロウンデセン	0.3重量部
カルナバワックス	0.4重量部
シリコンオイル	2.0重量部
カーボンブラックA（平均粒子径20nm、最大粒子径50nm、比表面積100m ² /g）	0.3重量部
三酸化アンチモンa（平均粒子径2μm、最大粒子径15μm）	3重量部

をミキサーにて常温混合し、70～100℃で二軸ロールにて混練し、冷却後粉碎し成形材料とした。得られた成形材料をタブレット化し、低圧トランスファー成形機にて175℃、70kg/mm²、120秒の条件で成形し、更にポストモールドキュアとして175℃で、8*

*時間の処理を行い、成形品を得た。得られた成形品について、以下の条件でYAGレーザーマーク試験、半田耐湿性試験を行った。

【0012】

YAGレーザーマーク条件： レーザーメーカー：NEC製、パルスタイプ
波長 : 1.06μm
レーザーパワー : 2.0kv
パルス幅 : 120μsec

YAGレーザーマーク性評価法：目視により印字のコントラストと白さを確認した。難燃性評価は、UL-94に準拠しサンプル厚さを3.2mmにして実施した。又、外観は目視により確認した。評価結果を表1に示す。

実施例2～4

表1の処方に従って配合し、実施例1と同様にして成形材料を得、同様に評価した。評価結果を表1に示す。 ※

※比較例1～6

表2の処方に従って配合し、実施例1と同様にして成形材料を得、同様に評価した。評価結果を表2に示す。実施例及び比較例に使用したカーボンブラック及び三酸化アンチモンの特性は、表3に示す。

【0013】

【表1】

表1

表1									
	実施例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂					15				
臭素化エポキシ樹脂					2				
フェノールノボラック樹脂					8				
溶解シリカ粉末	69	69	69	69	69	69.2	70.5	73.7	69.5
トリフェニルホスフィン					0.3				
カルナバワックス					0.4				
シリコーンオイル	2	2	2	2	2	2			
カーボンブラック	0.3			0.3	0.3	0.1	0.8	0.3	0.3
A		0.3							
B									
C			0.3						
三酸化アンチモン	3	3	3			3	3	0.3	4.5
a									
b				3					
c					3				
YAGレーザーマーキング性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
コントラスト									
文字欠け	○	○	○	○	○	○	○	○	○
スス発生	○	○	○	○	○	○	○	○	○
難燃性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○
総合評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○

表2

		比較例										9	10
		1	2	3	4	5	6	7	8	9			
オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂		15											
臭素化エポキシ樹脂		2											
フェノールノボラック樹脂		8											
溶剤シリカ粉末		71.9	66	69	69	69.25	67.3	69	69	69	69		
トリフェニルホスフィン		0.3											
カルナバワックス		0.4											
シリコーンオイル		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
カーボンブラック		0.3	0.3	0.3	0.3	0.05	2						
A													
D								0.3					
E													
F										0.3			
三酸化アンチモン		0.1	6				3	3	3	3	3	0.3	
a													
d				3									
e				3									
YAGレーザーマーク性		○	×	×	○	×	×	×	○	○	○	○	○
コントラスト		○	○	○	○	×	○	○	×	○	○	○	○
文字欠け		○	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○
スス発生		○	×	×	○	○	×	○	○	○	○	○	○
難燃性		×	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○
外観		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
総合評価		×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

【0015】

* * 【表3】

表3

カーボンブラックの特性			三酸化アンチモンの特性	
	平均粒子径(nm)	比表面積(m ² /g)	平均粒子径(μm)	最大粒子径(μm)
A	20	100	a	2
B	40	30	b	0.5
C	13	300	c	18
D	5	2500	d	0.05
E	200	40	e	24
F	20	20		150

【0016】

* AGレーザーマーク性を有するため、工程短縮、経費節

【発明効果】本発明に従うと従来得なかった良好なY※50 減に効果がある。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

C09C 1/48

H01L 23/29

23/31

識別記号

PBE

片内整理番号

FI

技術表示箇所